Synthese und näheres Studium der Margarinsäure.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplomingenieur
Ludwig Schneider
aus Gunzenhausen.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 27. Juni 1913.
Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1913.

München
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
1913.

Synthese und näheres Studium der Margarinsäure.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplomingenieur
Ludwig Schneider
aus Gunzenhausen.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 27. Juni 1913.
Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1913.

München
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
1913.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorinm der K. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Lipp, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, danke ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse und seine wertvollen Ratschläge. Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Rohde für die tatkräftige Förderung der Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Die Margarinsäure ist schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die teilweise bis Mitte des vorigen Jahrhunderts zurückdatieren. Auch in neuester Zeit haben sich verschiedene Chemiker mit dem Studium der Margarinsäure oder Derivaten derselben befaßt. Teils ist aber ihre Charakterisierung sehr unvollständig, teils sind die Ergebnisse noch nicht von anderer Seite kontrolliert worden. In beiden Beziehungen soll vorliegende Arbeit Abhilfe verschaffen.

Folgende Untersuchungen liegen meiner Arbeit hauptsächlich zu Grunde:

Köhler, Poggendorffs Annalen 102. 256. J. 1856.
Becker, Annalen 102. 209. J. 1857.
W. Heintz, Poggendorffs Annalen 102. 259. J. 1857.
F. Krafft, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft J. 1879.
Le Sueur, Journal of the chemical Society of London 85. 836. J. 1904.
Le Sueur, Procedings of the chemical Society 1904—1906.
A. Böhmer und R. Limprich, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1912.

Es mögen hier kurz die Ergebnisse dieser Arbeiten folgen.

Köhler, der vom Cetylalkohol ausging und die Margarinsäure über Cetylschwefelsaures Kalium und Cetylcyanid herstellte, hatte eine so geringe Ausbeute, daß es ihm nicht möglich war, die erhaltene Säure als Margarinsäure zu identifizieren.

Die Ergebnisse Beckers sind deshalb nicht einwandfrei, weil er von unreinen Materialien ausging. Das von ihm zur Herstellung verwendete Äthal war von den im Walrat beigemengten anderen Alkoholen nicht vollständig befreit, ebenso war auch sein zur Bildung von Cyancetyl

verwendetes Cyankalium nicht 100prozentig. Er hatte deshalb auch eine schlechte Ausbeute und erhielt eine Säure, die schon bei 52—53° schmolz.

W. Heintz, der die Arbeit Köhlers geleitet hatte, setzte die Untersuchungen des Letzteren fort. Auf demselben Wege wie Köhler kam er, nach anderen nicht befriedigend verlaufenen Versuchen, zu einem Säuregemisch, aus dem er durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat schließlich eine Säure erhielt, deren Analyse für $C_{17}H_{34}O_2$ stimmte und die einen Smp von 59,9° zeigte. Die von W. Heintz erhaltenen Ausbeuten waren sehr gering; er stellte auch keine näheren Untersuchungen mit der erhaltenen Säure an.

Diese Bemühungen, durch direkten synthetischen Aufbau zu der Margarinsäure zu gelangen, waren also im großen und ganzen nicht von besonderem Erfolg begleitet. Sie wurden auch nicht weiter fortgesetzt; wenigstens war es mir nicht möglich, diesbezügliche Literatur aufzufinden. Auch in der kurzen Literaturzusammenfassung von A. Böhmer und R. Limprich ist darüber nichts angegeben. Dagegen scheint die Herstellung der Margarinsäure durch Abbau aus der Stearinsäure gute Resultate zu geben.

F. Krafft erhielt durch Oxydation eines durch trockene Destillation von Bariumstearat und Bariumacetat erhaltenen gemischten Ketons eine Säure, deren Schmelzpunkt von 59,8° mit dem von W. Heintz für Margarinsäure angegebenen übereinstimmte. Die Analyse stimmte gleichfalls auf $C_{17}H_{34}O_2$, auch war die Ausbeute befriedigend. Eine nähere Charakterisierung der Säure durch Herstellung von Salzen beziehungsweise Estern fand durch F. Krafft ebenfalls nicht statt.

H. R. le Sueur stellte die Margarinsäure durch Oxydation des Margarinaldehyds her. Diesen wieder hatte er durch Erhitzen der α-Hydroxystearinsäure auf 270—280° erhalten. Er charakterisierte die erhaltene Margarinsäure durch Herstellung von Salzen und Estern sowie der Oxysäure auch näher und gibt für sie einen Smp von 60—61° an.

Auffallenderweise betont Lewkowitsch[1]) in einer Diskussion über die Arbeit von Le Sueur, daß es nicht vollkommen bewiesen sei, daß die von Le Sueur erhaltene Säure mit der Krafft'schen Margarinsäure identisch ist. Habe doch Krafft seine Säure nicht genauer charakterisiert und stimme der Schmelzpunkt der von Le Sueur erhaltenen Säure auch annähernd für Daturinsäure, Smp 55°.

Durch die Ergebnisse vorliegender Arbeit scheint es mir aber bewiesen, daß die von Krafft erhaltene Margarinsäure mit der von Le Sueur hergestellten identisch ist. Es stimmen nämlich sowohl die von mir auf anderem Wege hergestellte Margarinsäure, als auch deren Derivate größtenteils mit den von Le Sueur erhaltenen Produkten in ihren Eigenschaften überein. Ferner stimmt die von mir erhaltene Margarinsäure in ihren Eigenschaften mit der von Kovacs[2]) aus dem Gheddawachs isolierten überein, beide sind daher identisch.

In allerneuester Zeit wurde Margarinsäure von Ruttan[3]) hergestellt. Er ging ebenfalls von Cetyljodid aus und stellte daraus Cetylmagnesiumjodid her und dann mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion die Margarinsäure. Nähere Angaben über die Eigenschaften der erhaltenen Säure waren nicht gemacht.

Bei vorliegender Arbeit wurde vom Cetyljodid ausgegangen. Dieses war von Kahlbaum (Berlin) geliefert. Auf möglichste Reinheit des daraus herzustellenden Cyancetils wurde besonderes Gewicht gelegt.

Das reine Cyancetyl wurde, wie in der Ausführung näher beschrieben wird, durch Schwefelsäure verseift und dieses nach dem Bouveault'schen Verfahren in die Säure übergeführt.

Während ich mit Hilfe von Säure das Cyancetyl verseifte, wurde früher von Köhler, Becker und W. Heintz immer mit Laugen die Verseifung vorgenommen.

[1]) Procedings of the chemical Society 1904 133.
[2]) Dissert. Techn. Hochschule München 1912.
[3]) Chemiker-Zeitung 1913. No. 71. 336.

Überführung von Cetyljodid in Margarinonitril, $CH_3(CH_2)_{15}CN$.

Das verwendete Cetyljodid hatte einen Schmelzpunkt von 19,5°. Zur absoluten Reinigung wurden 100 g der Substanz der Vakuumdestillation mit folgendem Ergebnis unterworfen:

Zuerst gingen etwas Joddämpfe fort, dann erhielt ich: einen geringen Vorlauf: 2 g bis 212° bei 17 mm, hierauf als Hauptmenge: 70 g zwischen 215 u. 217° bei 16 mm, schließlich als Nachlauf: 3 g zwischen 222 u. 231° bei 16 mm.

Über 231° trat bei 16 mm Druck unter fortdauerndem Steigen der Temperatur Zersetzung ein. Der im Destillationskolben verbleibende Rückstand war durch Zersetzungsprodukte stark verunreinigtes Cetyljodid.

Die Untersuchung des Vor- und Nachlaufes zeigte, daß Beide der Hauptsache nach ebenfalls aus Cetyljodid bestanden.

Zur Herstellung des Cetylcyanids wurden die 70 g reines Cetyljodid der Hauptmenge mit 80 ccm Alkohol versetzt und dazu 15 g Cyankalium gegeben. Das Cyankalium war 100prozentig und vor der Zugabe in 30 ccm Wasser gelöst und mit 80 ccm Alkohol versetzt worden. Bei Zusatz des Alkohols zu der wässerigen Cyankaliumlösung fiel ein Teil des Cyankaliums wieder aus, trotzdem wurde kein Wasser mehr zugegeben, um die Hydrolyse des CNK möglichst auszuschalten.

Das ganze Gemisch wurde nun im Rundkolben am Rückflußkühler im kochenden Wasserbad erhitzt. Die Temperatur im Kolben betrug 80° und stieg während der ganzen Dauer der Operation nicht höher.

Da schon zu Anfang bemerkt werden konnte, daß der Kolbeninhalt sich nicht durchmischte, und da auch durch

öfteres Schütteln eine gute Durchmischung nicht erzielt werden konnte, wurde das Erhitzen unterbrochen, um zur besseren Mischung des Kolbeninhalts einen Rührer einzusetzen. Unter mäßigem Rühren wurde nun wie vorher weiter erhitzt Allmählig wurde dabei der vorher farblose Kolbeninhalt braungelb und an der Oberfläche bildete sich eine ölige Schicht.

Nach 20stündigem Erhitzen wurde die Reaktion unterbrochen, vom Kolbeninhalt eine Probe herausgenommen und das Öl mit Wasser gründlich durchgewaschen. Waschwasser und Öl wurden im Scheidetrichter getrennt. Das Waschen wurde solange fortgesetzt, bis das Waschwasser keine Jodreaktion mehr zeigte. Dann wurde das Öl in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nochmals durchgewaschen. Nach dem Trennen von Wasser und ätherischer Lösung wurde diese getrocknet und der Äther verdunstet. Es blieb ein braungelbes Öl zurück, welches auf Jod und Stickstoff geprüft wurde.

Da neben einer sehr kräftigen Stickstoffreaktion auch eine starke Jodreaktion auftrat, wurde der Versuch weiter fortgesetzt. Dabei trat nach einiger Zeit Ammoniakentwicklung auf.

Nachdem im ganzen 27 Stunden erhitzt worden war, wurde die Operation unterbrochen, der ganze Kolbeninhalt mit Wasser gut durchgewaschen und das Waschwasser von der alkoholischen und öligen Schicht getrennt — es bildeten sich nämlich drei Schichten. Der Alkohol wurde abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen. Dabei war eine in Äther unlösliche Substanz zu bemerken, die auch trotz mehrmaligem Waschen mit Wasser darin suspendiert blieb. Die ätherische Lösung wurde vom Waschwasser getrennt und filtriert. Sie filtrierte klar. Auf dem Filter blieb der suspendiert gewesene, weiße Körper zurück. Dieser wurde mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Er erwies sich als eine organische Substanz und schmolz zwischen 102 und 105°.

Da bei späteren Überführungen von Cetyljodid in Cetyl-

cyanid, die ich im Verlauf dieser Arbeit noch machte, der gleiche in Äther unlösliche Körper, wenn auch in sehr geringer Menge auftrat, so erhielt ich schließlich soviel Substanz, daß ich ihn aus Alkohol umkrystallisieren und eine Schmelzpunktsbestimmung machen konnte. Hierdurch und durch seine Krystallform konnte er als Margarinsäureamid nachgewiesen werden.

Das ätherische Filtrat wurde über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl war leicht braun gefärbt und etwas trübe. Beim Abkühlen erstarrte es zu einer fettig gelben Masse. Bei der Prüfung auf Stickstoff und Jod erhielt ich für ersteren eine starke Reaktion. Die Prüfung auf Jod zeigte die Anwesenheit desselben in geringer Menge an.

Zur Reinigung des Cetylcyanids wurde dasselbe der wiederholten Vakuumdestillation unterworfen.

1. Destillation.

	Temperatur	Druck	Menge
Vorlauf	195—210°	32 mm	3 g
Hauptmenge	215°	29 mm	12 g
Rückstand			gering.

2. Destillation.

Dieser wurde der Vorlauf und die Hauptmenge gemeinsam unterworfen.

	Temperatur	Druck	Menge
Vorlauf	200– 205°	25 mm	2 g
Hauptmenge	215—217°	23 mm	12 g

Rückstand gering. Die Temperatur stieg plötzlich von 217—220°, wobei Zersetzung eintrat.

Eine Untersuchung der einzelnen Fraktionen auf Jod und Stickstoff hatte folgendes Ergebnis:

Der Vorlauf gab eine kräftige Stickstoffreaktion, doch auch Jod war in beträchtlicher Menge vorhanden; die Hauptmenge dagegen zeigte neben starker Stickstoffreaktion nur eine schwache Jodreaktion. Im Rückstand war ebenfalls noch Jod aufzufinden.

Der Rückstand wurde nochmals im Vakuum unter einem Druck von 11 mm destilliert. Die Temperatur stieg beim Übergehen des Öls von 200—212° stetig, so daß eine Trennung in einzelne Fraktionen nicht möglich war. Über 212° trat Zersetzung ein.

Das übergegangene Destillat zeigte ebenfalls wieder Stickstoff und Jodreaktion. Eine quantitative Stickstoffbestimmung ergab:

4,28 % N

berechnet für $C_{17}H_{33}N$ 5,56 % N.

3. Destillation.

Die Hauptmenge der 2. Destillation wurde nochmals im Vakuum destilliert:

	Temperatur	Druck	Menge
Vorlauf	bis 215°	22 mm	Ein paar Tropfen.
Hauptmenge	215—217°	22 mm	11 g
Rückstand			fast keiner.

Das bei dieser Destillation als Hauptmenge erhaltene Produkt zeigte wieder eine, wenn auch schwache Jodreaktion. Eine wesentliche Minderung des Jodgehaltes war also nicht eingetreten. Die Substanz erstarrte gelblich weiß und hatte einen Smp von 27—28°. Im Gegensatz hierzu erstarrte der Vorlauf der 2. Vakuumdestillation bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig.

Die quantitative Stickstoffbestimmung ergab:

I.	II.
5,28 % N.	5,32 % N.

Berechnet für $C_{17}H_{33}N$ 5,56 % N.

Wenn auch das Analysenergebnis für Cetylcyanid gut stimmte, so hatte doch die qualitative Prüfung auf Jod gezeigt, daß das erhaltene Cetylcyanid nicht vollkommen rein war. Noch verschiedene weitere Versuche, es vollständig zu reinigen, schlugen ebenfalls fehl. Zur Darstellung des Margarinsäureamids mußte daher dieses, trotz seines Jodgehaltes immerhin sehr reine Cetylcyanid angewendet werden.

Bevor jedoch diese Operation beschrieben wird, sollen hier noch kurz zwei etwas abgeänderte Darstellungen des

Cetylcyanids erwähnt werden, die bessere Ausbeuten ergaben. Ebenso möge vorher noch die Gewinnung von reinem Cetylcyanid durch Rückbildung aus Margarinsäureamid folgen.

Da bei der ersten Darstellung des Cyanids zu bemerken war, daß eine möglichste Mischung die Überführung des Jodids in das Cyanid ungemein befördert, setzte ich in den Kolben außer dem Rührer noch zwei Glaswiderstände ein. Der Erfolg war ein guter. Die Erhitzungsdauer betrug 28 Stunden. Die Reinigung bis zur fraktionierten Vakuumdestillation geschah wie das erstemal. Aus 50 g angewandtem Cetyljodid betrug die Ausbeute 19 g Rohprodukt.

Die mit dem Rohprodukt vorgenommene Vakuumdestillation hatte folgendes Ergebnis:

	Temperatur	Druck	Menge
Vorlauf	bis 205°	12 mm	2 g [war weiß-gelb erstarrt];
Hauptmenge	205—210°	12 mm	13 g [erstarrte fast weiß];
Nachlauf	210—225°	12 mm	3 g [war gelb und schmierig];
Rückstand			keiner.

Vorlauf und Hauptmenge gaben die Jodreaktion schwach. Beim Vorlauf war sie etwas stärker als bei der Hauptmenge; dagegen zeigte der Nachlauf auffallenderweise eine stärkere Jodreaktion als der Vorlauf.

Der Nachlauf wurde in Äther aufgelöst. Aus dieser Lösung krystallisierte in geringer Menge ein Körper aus, der bei 97° schmolz und keine Jod-, dagegen Stickstoff-Reaktion gab. Er scheint mit dem bei der 1. Darstellung von Cetylcyanid erwähnten, in Äther suspendierten Körper identisch zu sein. Es handelt sich also wahrscheinlich um unreines Margarinsäureamid. Aus der Mutterlauge erhielt ich jodhaltiges Cyanid. Eine Trennung von Jodid und Cyanid gelang auch hier nicht. Fraktionierte Krystalisation aus Äther hatte somit keinen Erfolg. Andere Lösungsmittel, wie Alkohol, Benzol, Chloroform waren noch weniger geeignet, da sowohl das Jodid als auch das Cyanid in diesen

Lösungsmitteln ziemlich gleich löslich waren. Ein Versuch, beide durch Wasserdampfdestillation zu trennen, schlug fehl.

Bei der dritten Darstellung des Cyanids wurde in gleicher Weise wie bei der zweiten verfahren, nur wurden statt der sonst angewandten 160 ccm Alkohol diesmal 240 ccm verwendet. Die Reinheit des erhaltenen Cyanids war die gleiche wie vorher. Die Ausbeute war bedeutend besser. Aus 50 g Cetyljodid erhielt ich 23 g Cetylcyanid.

Da es für mich von Interesse war, inwieweit mein durch Umwandlung des Jodids erhaltenes Cyanid Anspruch auf Reinheit machen konnte und da ferner für das Cetylcyanid in der Literatur Schmelzpunkte angegeben sind, die weder unter sich noch mit dem von mir gefundenen übereinstimmen, so versuchte ich nunmehr noch die Herstellung des Cetylcyanids aus dem Margarinsäureamid, das sich, wie später beschriebeu werden wird, in vollkommener Reinheit erhalten läßt.

Das Verfahren war das gleiche, wie es Krafft und Stauffer[1]) zur Darstellung des Palmito-, Stearo- und noch anderer Nitrile der höheren Fettsäuren aus den betreffenden Amiden angewandt haben.

1,5 g Amid wurden in einer trockenen Retorte mit ungefähr 1 g P_2O_5 in einem Vakuum von 12 mm Druck erhitzt und die dabei übergehende Flüssigkeit aufgefangen. Das übergehende Öl war gelb und erstarrte beim Erkalten fast weiß. Es hatte im allgemeinen das gleiche Aussehen wie das aus dem Jodid erhaltene Nitril, nur war letzteres etwas gelber gefärbt. Es schmolz bei 30° ungenau und gab N-Reaktion. Um es zu reinigen, kristallisierte ich es aus Alkohol um. Es krystallisierte daraus in feinen, weißen Blättchen. Diese wurden zuerst auf dem Tonteller abgepreßt und dann im Exsikkator getrocknet. Nach weiterem Trocknen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz, wobei sie zu einem hellgelben Öl zusammenschmolzen, welches beim Erkalten gelblich weiß und fettig erstarrte, hatten sie einen

[1]) Ber. 1882. 1718 b.

Schmelzpunkt von 31°. Eine nochmalige Krystallisation ergab keine Änderung des Schmelzpunktes.

Analyse.

I. 0,1821 g Substanz gaben:
0,5428 g CO_2 und 0,2136 g H_2O.

II. 0,1982 g Substanz gaben:
0,5905 g CO_2 und 0,2368 g H_2O.

III. 0,2305 g Substanz gaben:
5,32% N.

Ergebnis:	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{16}H_{33}CN$.
C:	81,29	81,25	—	81,27 %
H:	13,03	13,27	—	13,15 %
N:	—	—	5,32	5,56 %.

Löslichkeit: Das Margarinsäurenitril ist löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, in diesem schon in Kälte leicht. Schwer löslich ist es in kaltem Alkohol und krystallisiert daraus in feinen, weißen Blättchen von Smp 31°.

In der Literatur werden folgende Angaben über den Schmelzpunkt des Nitrils gemacht. Margarinsäurenitril:

Schmilzt bei 53° (Köhler J. 1856. 579.)
ist: Krystallinisch (Becker A. 102. 213.)
Flüssig (Heintz J. 1857. 445.)

Verseifung des Cyancetyls zum Margarinsäureamid, $CH_3(CH_2)_{15}CONH_2$.

Die Überführung des Cyancetyls in das Säureamid wurde zuerst mit 1 g versucht.

Auf 1 g Cyancetyl wurden 15 g Schwefelsäure von der Zusammensetzung 4 Volumteile H_2SO_4 (96prozentig) und 1 Volumteil H_2O verwendet.

Das ganze Gemisch wurde im Ölbad auf 100° erhitzt. Das Cyancetyl bildete zuerst eine ölige Schicht auf der Oberfläche. Nach öfterem Umschütteln trat nach etwa einstündigem Erwärmen eine völlige Durchmischung der öligen Schicht mit der Schwefelsäure ein, so daß das ganze eine homogene Flüssigkeit bildete, welche beim Erkalten vollkommen gelatinös erstarrte. Durch Erwärmen wurde die Masse wieder verflüssigt und in sehr viel Wasser gegossen, wobei sich ein weißer, fettiger Körper abschied. Dieser wurde mit Wasser sowohl in der Kälte als auch in der Wärme gut ausgewaschen, um H_2SO_4 und etwa gebildetes Ammonsulfat zu entfernen. Das Auswaschen wurde solange fortgesetzt, bis die saure Reaktion des Waschwassers verschwand. Mit Natronlauge übersättigt und auf Ammoniak geprüft, gab das Waschwasser keine Reaktion.

Der auf dem Tonteller abgepreßte und im Exsikkator getrocknete, weiße, fettige Körper hatte einen Smp von 94°. Er gab eine kräftige N-Reaktion. Zur Reinigung wurde er aus heißem Alkohol umkrystallisiert und so in feinen, glänzenden Blättchen erhalten, die nunmehr bei 102,5° schmolzen. Bei nochmaliger Krystallisation aus wenig Alkohol schied sich das Produkt in sternförmig verwachsenen Blättchen ab, so daß die Art des Auskrystallisierens offenbar mit der Menge des angewandten Lösungsmittels zusammenhängt.

Die Krystalle hatten einen Smp von 103°. Der Smp stieg bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

Die Verseifung wurde nun mit 10 g Cyancetyl vorgenommen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des Rohproduktes erhielt ich 6 g reines Margarinsäureamid vom Smp 103°.

Der Rückstand aus den Mutterlaugen der Alkoholkrystallisation enthielt neben dem Säureamid das dem Cyancetyl in Spuren beigemengt gewesene Cetyljodid. Er gab eine deutliche Jodreaktion. Beide Körper wurden nun zu trennen versucht. Durch Wasserdampfdestillation die Trennung herbeizuführen, hatte keinen Erfolg. Dagegen war es möglich, mit wenig Äther das Cetyljodid zu extrahieren. Die ätherische Lösung enthielt neben dem Cetyljodid etwas Amid beigemengt; ihr Rückstand gab sowohl Jod- als auch schwache N-Reaktion.

Da die bisherigen Versuche gezeigt hatten, daß eine vollkommene Reinigung des Amids leicht möglich ist, wurde auch das bei der Vakuumdestillation als Vor- und Nachlauf erhaltene Cyancetyl mit H_2SO_4 verseift Die Mengenverhältnisse waren die gleichen wie beim ersten Versuch. Statt im Ölbad wurde jedoch direkt auf dem Drahtnetz unter beständigem Umschütteln vorsichtig erwärmt, bis eine durchsichtige homogene Lösung erhalten wurde. Es dauerte das ungefähr 10 Minuten. Die weiteren Operationen waren dieselben wie vorher.

Das ausgewaschene und getrocknete Produkt wurde zweimal mit wenig Äther nachgewaschen, um vorhandenes Cetyljodid zu entfernen. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol wurden 2 g Margarinsäureamid vom Smp 103° erhalten.

Löslichkeit: Das Margarinsäureamid ist in der Kälte in Alkohol und Chloroform löslich; in beiden Lösungsmitteln löst es sich in der Wärme sehr leicht. Sehr schwer löslich ist es in Äther und Ligroin, in der Kälte fast unlöslich in Äthylacetat. In Ligroin löst es sich bei längerem Kochen auf und fällt beim Erkalten sofort wieder fein

krystallinisch aus. Aus Alkohol krystallisiert es in schönen glänzenden Blättchen vom Smp 103°.

Le Sueur gibt für das Amid den Smp 106° an.

Eugen Kovacs [1]) gibt ebenfalls einen Smp von 103° an.

Analyse.

I. 0,1290 g Substanz gaben
0,3583 g CO_2 und 0,1545 g H_2O.

II. 0,2096 g Substanz gaben
0,5810 g CO_2 und 0,2526 g H_2O.

III. 0,2004 g Substanz gaben bei 21° Temp. und 717 mm B.
9,6 ccm N.

Ergebnis:	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{16}H_{33}CONH_2$
C:	75,75	75,60	—	75,83%
H:	13,31	13,39	—	13,09%
N:	—	—	5,13	5,20%

[1]) Dissertation Technische Hochschule München 1912.

Überführung des Margarinsäureamids in die Margarinsäure, $CH_3(CH_2)_{15}COOH$.

Die Überführung geschah nach der von Bouveault für die Verseifung von Amiden zu den betreffenden Säuren angegebenen Methode.

1 g Amid wurde unter Erwärmen in der 25fachen Menge Schwefelsäure (4 Vol.-Teile H_2SO_4 auf 1 Vol.-Teil H_2O) gelöst. Die Lösung blieb auch bei gewöhnlicher Temperatur klar und erstarrte nicht. Dann wurde mit Hilfe einer Kapillare, die bis auf den Boden des Erlenmeyerkölbchens reichte, das Doppelte der theoretischen Menge einer 5prozentigen Natriumnitritlösung zufließen lassen. Während des Zufließens der Natriumnitritlösung wurde das Kölbchen mit Eis gut abgekühlt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr auftrat, wurde das Kölbchen aus dem Eise genommen und mehrere Minuten umgeschüttelt, wobei sich wieder N und Stickoxyde entwickelten. Es hatte sich eine weiße, schaumige Schicht eines festen Körpers gebildet. Nun wurde auf dem Wasserbade langsam angewärmt und schließlich bis zur Beendigung der Reaktion, also bis keine Gasentwickelung mehr auftrat, das Wasserbad im Kochen erhalten.

Auf der Oberfläche des Kolbeninhaltes hatte sich eine Ölschicht abgeschieden. Diese erstarrte beim Erkalten zu einem festen weißen Körper, von welchem die Schwefelsäure abgegossen wurde. Er wurde dann mit Wasser gut nachgewaschen und getrocknet.

Das Rohprodukt hatte einen Schmelzpunkt von 55—57°. Es löste sich beim Erwärmen in Natronlauge auf; dabei trat Seifenbildung ein, was an der Schaumbildung zu erkennen war. Das Produkt war paraffinartig, strahlig krystallinisch erstarrt und gab keine Stickstoffreaktion. Mit Lakmuspapier geprüft, zeigte es schwachsaure Reaktion.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin erhielt ich ein Produkt vom Smp 59,5°. Der Smp blieb auch bei einer weiteren Krystallisation konstant. Hierzu ist zu bemerken:

1. Der Schmelzpunkt liegt nur bei sehr langsamem Erhitzen bei 59,5°, bei 58° tritt Sinterung ein.

2. Bei etwas rascherem Erhitzen liegt der Smp bei 60,5°.

In beiden Fällen erfolgt bei Abkühlung sehr rasch wieder Erstarrung. Bei 55° war die Säure wieder fest.

Le Sueur gibt für die von ihm hergestellte Säure einen Smp von 60—61° an.

Aus 5 g Amid wurde nun auf die gleiche Art Margarinsäure hergestellt, wobei ich eine Ausbeute von 2,5 g Säure vom Smp 59,5° erhielt.

Löslichkeit. Die Margarinsäure ist schon in der Kälte in Äther, Benzin, Chloroform und Äthylacetat leicht löslich. In der Kälte wenig löslich in Ligroin, Petroläther, Essigsäure und Alkohol. Beim Erwärmen ist sie in Petroläther sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in breiten Nadeln vom Smp 59,5°.

Analyse.

I. 0,2031 g Substanz gaben 0,2350 g H_2O und 0,5624 g CO_2.

II. 0,2362 g Substanz gaben 0,6548 g CO_2 und 0,2704 g H_2O.

Ergebnis:	I.	II.	Berechnet für $C_{17}H_{34}O_2$
C:	75,52	75,61	75,56 %
H:	12,85	12,72	12,59 %

Ermittelung der Säurezahl.

0,6307 g	Säure	brauchten	23 ccm	1/10 n	KOH	= 208,04
0,6262 g	»	»	22,45 »	»	»	= 208,04
0,7992 g	»	»	29,15 »	»	»	= 206,64

Säurezahl berechnet für $C_{17}H_{34}O_2$ 207,40.

Bei einer späteren in direkter Folge durchgeführten Umwandlung von Cetyljodid über das Cyanid und Säureamid in die Margarinsäure erhielt ich aus 50 g Cetyljodid

23 g reine Margarinsäure, was einer Ausbeute von 70 % entspricht.

Ester der Margarinsäure.

1. Methylester.

1 g Margarinsäure wurde in überschüssigem Methylalkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen und der sich als fettig fester Körper weiß abscheidende Methylester in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der beim Abdestillieren des Äthers als gelbes Öl zurückbleibende Ester erstarrte beim Abkühlen wachsartig, weiß. Ich löste ihn in Methylalkohol auf. Hieraus krystallisiert er in weißen Nadeln vom Smp 27°. Kovacs fand für den reinen Methylester der Margarinsäure aus Gheddawachs den Smp 25—26°.

Löslichkeit. Der Margarinsäuremethylester ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Abkühlen unter 20° krystallisiert er aus Methylalkohol wie oben angegeben. Je nach der Art des Abkühlens sind die Nadeln größer oder kleiner ausgebildet.

Analyse.

0,2262 g Substanz gaben 0,6303 g CO_2 und 0,2614 g H_2O

0,1793 g Substanz gaben 0,4978 g CO_2 und 0,2060 g H_2O.

Ergebnis:	I.	II.	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
C:	75,99	75,71	76,06 %
H:	12,84	12,77	12,67 %

2. Äthylester.

Er wurde, ebenso wie der Methylester, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung von 1 g Säure in überschüssigem, absolutem Alkohol, hergestellt. Beim Eingießen in Wasser schied er sich ebenfalls als feste, weiße Masse aus, die mit

Wasser gut gewaschen und dann mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb als Rückstand der getrockneten, ätherischen Lösung der Ester fettig, fest zurück. Er hatte einen Smp von 28°.

Löslichkeit. Wie der Methylester ist auch der Äthylester in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzin, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Schwer löslich ist er in verdünntem Alkohol. Hieraus krystallisiert er in feinen, weißen Blättchen vom Smp 28°.

Analyse.

0,1776 g Substanz gaben
0,4952 g CO_2 und 0,2032 g H_2O
0,3202 g Substanz gaben
0,8843 g CO_2 und 0,3660 g H_2O.

Ergebnis:	I.	II.	Berechnet für $C_{19}H_{38}O_2$
C:	76,05	76,32	76,51 %
H:	12,71	12,70	12,75 %

Le Sueur gibt für den Methylester den Smp zu 29°, für den Äthylester zu 28° an.

Salze der Margarinsäure.

1. Das Silbersalz.

Zum Zwecke der Herstellung von Salzen wurde die Margarinsäure mit Natronlauge neutralisiert, dabei wurde Phenolphtaleïn als Indikator verwendet, um einen Überschuß von Natronlauge zu vermeiden.

Das Silbersalz erhielt ich durch Umsetzung einer ganz schwach margarinsauren, alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit alkoholischer Silbernitratlösung. Dabei wurde kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt. Das Silbersalz der Margarinsäure fiel dick gelatinös aus und war nicht krystallisiert. An der Luftpumpe abgesaugt, gewaschen und getrocknet, wurde es als weißes Pulver erhalten. Es ist ziemlich gut lichtbeständig und in allen gebrauchten Lösungsmitteln unlöslich.

Aus 0,5 g Säure erhielt ich 0,75 g Silbersalz, Exsikkator trocken.

Da zu bemerken war, daß im Exsikkator noch Spuren von Wasser oder Alkohol im Salz zurückblieben, so wurde es vor der Analyse im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse.

I. 0,2094 g Substanz gaben 0,0598 g Ag
II. 0,1502 g Substanz gaben 0,0430 g Ag.

Ergebnis:			Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{33}O_2Ag$
Ag	28,56	28,62	28,67 %

2. Das Magnesiumsalz.

Das Magnesiumsalz wurde durch Umsetzung von alkoholischer Natriumsalzlösung mit Magnesiumchloridlösung in der Wärme erhalten. Beim Erkalten fiel es in weißen Nadeln aus, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließen. Es ist in Wasser unlöslich; löslich dagegen in Alkohol in der Wärme. In Spuren löst es sich auch in Benzol.

Zuerst wurde es im Exsikkator, dann im Toluolbad getrocknet. In diesem schmolz das Salz zusammen und erstarrte beim Erkalten zu einer durchsichtigen, kolophoniumartigen Masse. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 106°.

Analyse.

0,1869 g Substanz gaben 0,0125 g Mg O
0,2332 g Substanz gaben 0,0163 g Mg O.

Ergebnis:			Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{33}O_2\frac{Mg}{2}$
Mg	4,02	4,22	4,27

3. Das Calciumsalz.

Das Kalksalz wurde ebenso wie das Silber- und Magnesiumsalz hergestellt und zwar wurden 0,7 g Säure und eine alkoholische Calciumnitratlösung verwendet. Es fiel beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln aus.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Salz analysiert. Die erhaltenen Resultate stimmten

zwar unter sich überein, waren jedoch dem theoretischen Wert gegenüber um 3% zu hoch. Es mußte deshalb angenommen werden, daß Calciumnitrat beigemengt war.

Da die verfügbare Substanz fast aufgebraucht war, wurde nochmals Kalksalz hergestellt und diesmal das Umkrystallisieren aus viel Alkohol bewerkstelligt. Das Salz fiel in der Kälte wieder in mikroskopisch kleinen Nadeln aus, die im Toluolbad getrocknet der Analyse unterworfen wurden. Diesmal war das Resultat normal.

I. 0,2068 g Substanz gaben 0,0204 g CaO
II. 0,3151 g Substanz gaben 0,0299 g CaO.

Ergebnis:			Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{33}O_2\frac{Ca}{2}$
Ca	6,98	6,72	6,95%

Das Salz ist in Wasser unlölich, dagegen löslich in Alkohol. Ein Versuch, den Schmelzpunkt zu bestimmen zeigte, daß es bei 110° zu sintern beginnt; bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

4. Das Zinksalz.

Das Zinksalz wurde durch Umsetzung von margarinsaurem Natrium mit Zinkacetat hergestellt. Es geschah dies wie bei den anderen Salzen in alkoholischer Lösung unter Erwärmen. Die sich abscheidenden Krystalle wurden abfiltriert und wieder in viel Alkohol in der Siedehitze gelöst. Die Lösung wurde heiß filtriert und der Krystallisation überlassen. Nach längerem Stehen fiel das Zinksalz in flachen Nädelchen aus, die einen Schmelzpunkt von 122° hatten.

Der Schmelzpunkt änderte sich auch bei weiterem Umkrystallisieren aus Benzol nicht mehr. In letzterem Lösungsmittel war das Zinksalz besser löslich als in Alkohol. Es krystallisierte daraus in mikroskopischen, schmalen Blättchen.

Analyse.

I. 0,2266 g Substanz gaben 0,0319 g ZnO
II. 0,2636 g Substanz gaben 0,0360 g ZnO.

Ergebnis:			Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{33}O_2\frac{Zn}{2}$
Zn	11,29	10,96	11,83%.

Das Zinksalz wurde auch schon von A. Böhmer und R. Limprich (siehe Einleitung) hergestellt und zeigte bei diesen einen Smp von 126,6°. Die sonst angegebenen Eigenschaften stimmen mit den von mir gefundenen überein

---

Ich schritt nun zur Darstellung der α-Hydroxymargarinsäure über die α-Brommargarinsäure.

Bromierung der Margarinsäure.

α-Brommargarinsäure $CH_3(CH_2)_{14}CHBrCOOH$.

Die Bromierung der Margarinsäure geschah in einem mit gut paraffiniertem Korkstopfen versehenen Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler und einem gebogenen Tropftrichter verbunden war.

Auf 5 g Margarinsäure wurden 0,25 g Phosphor und 5,5 g Brom angewandt. Der rote Phosphor wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet, das verwendete Brom zur Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure durchgeschüttelt.

0,25 g des getrockneten Phosphors und die Margarinsäure wurden in der Reibschale gut durchgemischt, dann in den Rundkolben gegeben und das Brom langsam zutropfen lassen. Nachdem alles Brom im Kolben war, hatte sich die ganze Masse verflüssigt. Es wurde nun solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis im oberen Teil des Kühlrohres keine Bromdämpfe mehr zu sehen waren. Darnach wurde das Reaktionsprodukt unter kräftigem Rühren in kaltes Wasser gegossen, wobei der Kolbeninhalt allmählich erstarrte. Das Wasser wurde mehrmals erneuert. Zuletzt wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis es wieder schmolz. Nach dem Abkühlen wurde das Wasser von der braun erstarrten Säure abgegossen und letztere mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses keine Halogenreaktion mehr zeigte, dann über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert.

Zurück blieben 5,8 g einer hellbraunen Masse, die nach vorhergehendem Sintern bei 50° schmolz. Diese wurde zum Umkrystallisieren in Eisessig in der Wärme gelöst. Beim Abkühlen fiel eine, bei 58° schmelzende, in breiten, weißen

Nädelchen krystallisierende Substanz aus. Sie zeigte nur eine ganz schwache Halogenreaktion.

Da auch bei längerem Stehen das von der obigen Krystallisation herrührende Filtrat nichts weiteres ausschied, wurde in der Wärme mit Wasser verdünnt, bis eben eine Trübung eintrat. Das verdünnte Filtrat wurde dann der Krystallisation überlassen. Es fielen feine weiße Nadeln aus, die bei 48° schmolzen und starke Bromreaktion gaben. Diese Krystallisation war viel reichlicher wie die zuerst ausgefallene vom Smp 58°.

Mit verschieden konzentrierter Essigsäure wurde versucht, das Produkt umzukrystallisieren. Am geeignetsten erwies sich 90prozentige Essigsäure. Daraus krystallisiert es in mikroskopischen Nädelchen vom Smp 49°, der sich auch bei öfterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte.

Wie oben erwähnt, ergaben Versuche mit 50- und 75prozentiger Essigsäure keine besseren Resultate. Die Krystallisation war die gleiche, die Krystalle ebenso ausgebildet wie bei 90prozentiger Essigsäure, dagegen war es bedeutend schwerer, die Substanz damit in Lösung zu bringen.

Die beim Abkühlen der Eisessiglösung zuerst ausgefallene Substanz vom Smp 58° wurde nochmals aus Petroläther umkrystallisiert. Sie schmolz dann bei 59° und gab keine Halogenreaktion mehr. Es war nicht bromierte Margarinsäure.

Das bei 49° schmelzende Produkt ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1906 g Substanz gaben 0,4132 g CO_2 und 0,1674 g H_2O
II. 0,2650 g Sugstanz gaben 0,1404 g Ag Br.

Ergebnis:	I.	II.	Berechnet für $C_{17}H_{33}BrO_2$
C	59,12	—	58,46%
H	9,71	—	9,45%
Br	—	22,53	22,90%

Da die Analyse im Vergleich zu den berechneten Zahlen für C ein etwas hohes, für Brom ein etwas niedriges Resultat ergab und da ferner nur wenig gebromte Säure ge-

bildet worden war, wurde nochmals zur Bromierung der Margarinsäure geschritten.

Die Bromierung geschah in der gleichen Weise wie vorher, nur wurden für 5 g Säure statt 5,5 g Brom jetzt 7 g Brom angewandt, ferner das Zufließen des Broms genau reguliert, um Bromverluste durch Entweichen aus dem Kühler möglichst zu vermeiden. Die Erhitzungsdauer auf dem Wasserbad betrug diesmal 5 Stunden. Die Ausbeute an Rohprodukt war etwas über 6 g. Beim Umkrystallisieren war keine Margarinsäure mehr zu bemerken. Das Produkt hatte nach dem ersten Umkrystallisieren einen Smp von 48°, nach dem zweiten von 49°; bei nochmaligem Umkrystallisieren änderte sich der Smp nicht mehr.

Auch die Analyse ergab diesmal gute Zahlen.

I. 0,2516 g Substanz gaben 0,5410 g CO_2 und 0,2178 g H_2O
II. 0,2334 g Substanz gaben 0,1245 g Ag Br.

Ergebnis:	I.	II.	Berechnet für $C_{17}H_{33}O_2Br$
C	58,64	—	58,46%
H	9,62	—	9,45%
Br	—	22,69	22,90%

Löslichkeit. In der Kälte ist die Säure leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Chloroform, in der Wärme gut in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln. In sehr wenig Eisessig aufgelöst krystallisiert sie wie aus 90prozentiger Essigsäure in feinen Nädelchen vom Smp 49°.

Die von Le Sueur hergestellte α-Brommargarinsäure hatte einen Smp von 52,5°.

α-Hydroxymargarinsäure, $CH_3(CH_2)_{14}CHOHCOOH$.

Diese wurde durch Behandlung der α-Brommargarinsäure mittels Kaliumhydroxyd hergestellt.

4 g α-Brommargarinsäure wurden zusammen mit einer Lösung von 2,7 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser unter häufigem Schütteln 10 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das verwendete Kaliumhydroxyd entspricht der doppelten theo-

retisch nötigen Menge. Das Reaktionsprodukt war eine farblose Lösung, in der gelbliche Öltröpfchen verteilt waren. Es wurde in Wasser eingerührt, welches 3,6 g Schwefelsäure (Monohydrat) enthielt. Die gebildete Säure erstarrte dabei zu einem weißen, fettigen Körper. Es wurde solange umgerührt, bis die ganze Masse auf der Oberfläche des sauren Wassers schwamm, dann wurde bis zum Schmelzen der Säure erwärmt. Nach dem Erstarren wurde die Säure abgehoben, in Äther gelöst und die ätherische Lösung so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Bromreaktion mehr zeigte.

Die im Scheidetrichter vom Wasser getrennte ätherische Lösung wurde getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand erstarrte zu einer leicht gelb gefärbten Masse, die bei 80° schmolz; doch trat schon bei 74° Sinterung ein. Eine Probe wurde mit Kalk und Silbernitrat auf Brom geprüft, dabei trat keine Bromreaktion auf.

Nachdem verschiedene Lösungsmittel zum Umkrystallisieren versucht worden waren, wurde verdünntes Aceton als das geeignetste verwendet. Die Oxysäure krystallisierte daraus in mikroskopisch feinen, unregelmäßig verwachsenen langgestreckten, farblosen Blättchen vom Smp 80°. Der Sinterungspunkt war auf 77° gestiegen. Weiteres Umkrystallisieren brachte keine Änderung des Smp.

Analyse.

I. 0,1553 g Substanz gaben 0,4083 g CO_2 u. 0,1683 g H_2O
II. 0,1730 g Substanz gaben 0,4551 g CO_2 u. 0,1861 g H_2O.

Ergebnis	I.	II.	Berechnet für $C_{17}H_{34}O_3$
C	71,70	71,74	71,33%
H	12,03	11,95	11,90%

Löslichkeit: α-Hydroxymargarinsäure ist in Äther Chloroform, Essigäther schon in der Kälte leicht löslich; in der Wärme ist sie in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Benzin, Benzol, Petroläther, Aceton, Alkohol gut löslich. Aus Chloroform krystallisierte sie in feinen Nadeln, welche charakteristisch sternförmig verwachsen waren.

Le Sueur gibt für die von ihm hergestellte Oxymargarinsäure einen Smp von 87° an; eine von Kovács aus dem Gheddawachs[1]) isolierte Oxymargarinsäure schmolz bei 58°. Letztere kann daher nicht normale α-Oxymargarinsäure sein. Dagegen muß die von Le Sueur dargestellte Oxymargarinsäure nach ihrer Gewinnungsweise mit der von mir erhaltenen identisch sein, wenn er auch den Schmelzpunkt etwas höher fand.

Die Oxymargarinsäure, welche von Ebert[2]) im Leichenwachs neben Palmitin- und Margarinsäure gefunden und durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat von den übrigen Bestandteilen getrennt worden war, hatte einen Smp von 80°. Sie stimmt im Schmelzpunkt und in der Kristallform mit der von mir dargestellten α-Hydroxymargarinsäure überein.

Salze der α-Hydroxymargarinsäure.

Zur Herstellung der Salze dieser Säure wurden je 0,5 g derselben in 96 prozentigem Alkohol gelöst und mit analysenreiner Soda in der Wärme eben neutralisiert. Dabei diente Phenolphtaleïn als Indikator. Um wieder etwas anzusäuern, wurde Oxymargarinsäure solange zugesetzt, bis auch bei längerem Kochen keine Rotfärbung mehr auftrat.

Dabei war zu bemerken, daß das Natriumsalz der Oxymargarinsäure in Alkohol ziemlich schwer löslich ist; bei Zusatz von Wasser unter Erwärmen trat Lösung ein.

1. Das Silbersalz.

Die nach obiger Angabe aus 0,5 g Oxysäure bereitete Natriumsalzlösung wurde in der Hitze mit einem kleinen Überschuß an wässeriger Silbernitratlösung versetzt Zuerst trat nur eine schwache Trübung ein, die allmählig stärker wurde Das Silbersalz fiel voluminös aus. Unter dem Mikroskop betrachtet, bestand der Niederschlag aus sehr kleinen, farblosen Blättchen. Dem Tageslicht ausgesetzt, trat ziemlich rasch eine leichte Bräunung ein.

[1]) Dissertation München, Kgl. Technische Hochschule 1912.

[2]) Ber. 8. 775. J. 1875.

Das Silbersalz ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Beim Versuch den Smp des Silbersalzes zu bestimmen, trat Zersetzung ein.

Analyse.

I. 0,3202 g Substanz gaben 0,0872 g Ag
II. 0,2218 g Substanz gaben 0,0607 g Ag

Ergebnis:			Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{33}O_3Ag$
Ag	27,23	27,37	27,46 %.

Le Sueur stellte das Silbersalz ebenfalls her, ohne Eigenschaften desselben anzugeben.

2. Das Magnesiumsalz.

Das hydroxymargarinsaure Magnesium wurde durch Versetzen der Natriumsalzlösung mit einer wässerigen Lösung von Magnesiumchlorid in der Wärme erhalten. Es trat sofort ein sehr kräftiger Niederschlag auf. Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß der Niederschlag aus feinen Nädelchen zusammengesetzt ist.

Das Magnesiumsalz ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Bis 220° ist es beständig, ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen.

Analyse.

I. 0,2234 g Substanz gaben 0,0152 g MgO
II. 0,2784 g Substanz gaben 0,0188 g MgO

Ergebnis:			Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{33}O_3\frac{Mg}{2}$
Mg	4,10	4,06	4,09.

3. Das Calciumsalz.

Die Herstellungsmethode war die gleiche wie bei den beiden vorher genannten Salzen. Zur Fällung wurde eine alkoholische Lösung von Calciumnitrat verwendet. Der Niederschlag entstand wie beim Silbersalz erst allmählig. Nach dem Erkalten zeigte er unter dem Mikroskop charakteristische Kügelchen.

Das getrocknete Kalksalz war in Wasser und Alkohol unlöslich. Es schmolz bei 203°, nachdem bei 179° bereits Sinterung begonnen hatte.

Analyse.

I. 0,1586 g Substanz gaben 0,0148 g CaO
II. 0,3412 g Substanz gaben 0,0312 g CaO

Ergebnis:

	I.	II.	Berechnet für $C_{17}H_{33}O_3\frac{Ca}{2}$
Ca	6,67	6,54	6.57 %.

Spaltung der α-Hydroxymargarinsäure in Palmitinaldehyd und Ameisensäure mittels Schwefelsäure.

Wie E. Erlenmeyer[1]) gezeigt hat, lassen sich α-Oxysäuren durch Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 nach dem Schema $RCH(OH)COOH \rightarrow RC\lesssim^{H}_{O} + HCOOH$ spalten. Ich versuchte daher, diese Reaktion auf die α-Oxymargarinsäure zu übertragen, um auf diese Weise zum Palmitinaldehyd zu kommen.

1. 1 g Hydroxymargarinsäure wurde mit 20 ccm H_2SO_4 (1 Volumteil H_2SO_4 und 3 Volumteile H_2O) im Bombenrohr 3 Stunden auf 130° erhitzt Der Inhalt des noch warm aus dem Schießofen herausgenommenen Rohres bestand aus einer hellen wässerigen Flüssigkeit und einem aufschwimmenden braunen Öl, das beim vollständigen Erkalten des Rohres paraffinartig erstarrte. Ameisensäure war in der verdünnten Schwefelsäure nicht nachzuweisen. Das erstarrte Öl wurde abgehoben, auf dem Tonteller abgepreßt und getrocknet. Dem Ausgangsmaterial gegenüber zeigte es im Smp kaum eine Veränderung. Die Oxysäure war also nicht angegriffen worden.

Die Säure wurde nun mit 10 ccm H_2SO_4 von der gleichen Zusammensetzung wie das erstemal 3 Stunden lang im Schießofen auf 155° erhitzt. Außer einer stärkeren Bräunung trat auch diesmal keine Veränderung auf Ameisensäure war nicht nachzuweisen. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes war zwar bedeutend niedriger, er lag bei 74° und war unscharf; aber durch fraktioniertes Umkrystallisieren der Substanz konnte nachgewiesen werden, daß nur eine sehr geringe Zersetzung stattgefunden hatte, denn die beiden ersten Fraktionen zeigten übereinstimmend den Smp 80° der

[1]) Zeitschrift für Chemie 1868. 343.

Hydroxymargarinsäure und nach dem Verdunsten der Mutterlauge blieb nur ein geringer Rückstand eines braunen, schmierigen Produktes. Palmitinaldehyd war nicht nachzuweisen.

2. Es wurde nun neuerdings 1 g Hydroxymargarinsäure in kaltem Eisessig gelöst und vermischt mit 10 ccm Schwefelsäure (1 Volt H_2SO_4 und 3 Volt H_2O) im Bombenrohr drei Stunden auf 135—140° erhitzt. Durch die Lösung in Essigsäure sollte die Hydroxymargarinsäure für die Schwefelsäure leichter angreifbar gemacht werden. Jedoch konnte auch hier keine wesentliche Veränderung der Oxysäure nachgewiesen werden. Bei höherem Erhitzen — auf 155° — fand außer einer stärkeren Zersetzung gleichfalls keine Veränderung statt.

3. Beim Zuschmelzen der Röhre bei einem 3. Versuch scheint in der ausgezogenen Kapillare eine feine Öffnung geblieben zu sein. Dadurch verdunstete während des Erhitzens im Schießofen sehr viel Essigsäure und Wasser, sodaß die Oxysäure starker Schwefelsäure bei 135° ausgesetzt war. Außer sehr viel Zersetzungsprodukten war in geringer Menge durch Umkrystallisieren aus Alkohol eine Substanz erhalten worden, die bei 82—83° schmolz und aus Alkohol in feinen warzenförmig verwachsenen Nadeln krystallisierte. Es handelte sich hier wahrscheinlich um das Laktid der Hydroxymargarinsäure. Aus Mangel an Substanz konnte der Versuch jedoch nicht weiter verfolgt werden.

Bildung von Palmitinaldehyd und von Laktid der Hydroxymargarinsäure nach »Le Sueur«, durch Erhitzen der Säure auf 275—280° und nachfolgende Vakuumdestillation.

Dieser Versuch wurde mit 3 g α-Hydroxymargarinsäure ausgeführt.

Das Erhitzen auf die angegebene Temperatur wurde solange fortgesetzt, bis eine anfänglich statthabende Gasentwickelung fast zu Ende war; der Kolbeninhalt war dabei braun geworden. Er wurde direkt aus dem Kolben (Claissenkolben), in dem die Erhitzung vorgenommen worden war, einer Vakuumdestillation unterworfen.

Unter einem Druck von 11 mm gingen zuerst bis 180° weiße Dämpfe über, die sich nicht kondensierten.

Zwischen 180—210° destillierten dann kleine Mengen eines fast vollkommen weiß erstarrenden Öles (0,25 g).

Im Destillationskolben blieb ein brauner Rückstand.

Das Destillat hatte einen Smp von etwa 45°. Da sehr wenig zur Verfügung stand, wurde direkt durch Herstellung eines Semikarbazons der etwa vorhandene Palmitinaldehyd zu identifizieren versucht. Es zeigte sich dabei, daß das Destillat tatsächlich zum größten Teil aus Palmitinaldehyd bestand, aber auch, daß ein in Alkohol schwerer löslicher Körper (Laktid) beigemengt war. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Semikarbazon des Palmitinaldehyds rein erhalten. Es hatte einen Smp von 103°. Die aus Alkohol ausfallenden Krystalle waren rhombisch ausgebildete Blättchen.

Le Sueur gibt für das Semikarbazon einen Smp von 107° an.

Der Rückstand im Fraktionskolben wurde mit Alkohol mehrmals ausgezogen. Zurück blieb ein sehr stark braun gefärbter, leicht schmelzbarer Körper, der aus Zersetzungsprodukten der Hydroxysäure bestand und nicht näher untersucht wurde.

Aus dem alkoholischen Auszug krystallisierten in feinen warzenförmigen Gebilden Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen konstanten Smp von 85° hatten.

Nach dem Trocknen im Exsikkator wurden sie zur Analyse verwendet.

I. 0,2050 g Substanz gaben 0,5692 g CO_2 und 0,2234 g H_2O

Ergebnis:	I.	Berechnet für $C_{34}H_{64}O_4$
C	75,72	75,75 %
H	12,10	11,94 %.

Le Sueur gibt für das Laktid einen Smp von 87° an. In heißem Alkohol, Chloroform und Benzol und auch in Kalilauge ist das Laktid löslich.